

## PRODUCTION OF CAPSULE TYPE TONER

**Patent number:** JP6332225  
**Publication date:** 1994-12-02  
**Inventor:** TAKAYANAGI HITOSHI  
**Applicant:** DAINIPPON INK & CHEMICALS  
**Classification:**  
- **International:** G03G9/087; G03G9/093; G03G9/087; G03G9/093;  
(IPC1-7): G03G9/08  
- **European:** G03G9/087H3; G03G9/093F  
**Application number:** JP19930119791 19930521  
**Priority number(s):** JP19930119791 19930521

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP6332225

**PURPOSE:** To ameliorate the narrowness of the degree of freedom in designing resin compsn. and control of electrostatic charge characteristics, etc., which are the only difficulties in the process for production of the conventional type of obtaining the capsule type toners by the self-emulsification effect of a self-dispersible resin and above all to improve the electrostatic charge characteristics, fixability, flow property, etc. **CONSTITUTION:** This process for production consists in dispersing a mixture composed of non-water-soluble resins which are non-water-soluble resins as represented by acrylic resins, styrene resins, polyester resins or urethane resins and have neutralized acidic groups or neutralized basic groups, coloring agents and org. solvents into an aq. medium in the presence of dispersion stabilizers, then separating these formed particles from the aq. medium and drying the particles.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THE ROSE BOOK (1861)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-332225

(43)公開日 平成6年(1994)12月2日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 0 3 G 9/08

識別記号  
3 1 1

府内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全9頁)

(21)出願番号 特願平5-119791

(22)出願日 平成5年(1993)5月21日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 高柳 均

千葉県成田市吾妻2-2-3-101

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 カプセル型トナーの製造方法

(57)【要約】

【目的】 自己分散性樹脂の自己乳化作用によって、カプセル型トナーを得るという従来型の製造方法における唯一の難点である、樹脂組成設計上の自由度の狭さと、帯電特性の制御などを改善し、とりわけ、帯電特性、定着性ならびに流動性などを向上化せしめるにある。

【構成】 アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエスチル系樹脂またはウレタン系樹脂などに代表される非水溶性樹脂であって、かつ、中和された酸性基ないしは中和された塩基性基を有する非水溶性樹脂と、着色剤類と、有機溶剤類とからなる混合物を、分散安定剤類の存在下に、水性媒体中に分散させて粒子を形成せしめ、次いで、此の生成粒子を水性媒体から分離し、乾燥せしめることから成る、カプセル型トナーの製造方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 中和された酸性基または中和された塩基性基を有する非水溶性樹脂と、着色剤類と、有機溶剤類とからなる混合物を、分散安定剤類の存在下に、水性媒体中に分散させて粒子を生成せしめ、次いで、かくして生成した粒子を水性媒体から分離し、乾燥せしめることを特徴とする、カプセル型トナーの製造方法。

【請求項2】 中和された酸性基または中和された塩基性基を有する非水溶性樹脂と、着色剤類と、有機溶剤類とからなる混合物を、分散安定剤類の存在下に、水性媒体中に分散させて粒子を生成せしめ、次いで、かくして生成した粒子を水性媒体から分離し、乾燥せしめることを特徴とする、カプセル型トナーの製造方法。

【請求項3】 中和された酸性基または中和された塩基性基を有する非水溶性樹脂と、着色剤類と、有機溶剤類とからなる混合物を、分散安定剤類の存在下に、水性媒体中に分散させて粒子を生成せしめ、次いで、かくして生成した粒子を水性媒体から分離し、乾燥せしめることを特徴とする、カプセル型トナーの製造方法。

【請求項4】 前記した非水溶性樹脂が、樹脂固形分の100g当り3~100ミリグラム当量の、中和された酸性基または中和された塩基性基を有するものである、請求項1、2または3に記載の製造方法。

【請求項5】 前記した酸性基または塩基性基が、カルボキシル基またはアミノ基である、請求項1、2または3に記載の製造方法。

【請求項6】 前記した水性媒体中における分散安定剤類の量が、前記非水溶性樹脂の固形分100重量部に対し、0.1~10重量部なる範囲内である、請求項1、2または3に記載の製造方法。

【請求項7】 前記した分散安定剤類が、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤または両性界面活性剤である、請求項1、2または3に記載の製造方法。

【請求項8】 前記した分散安定剤類が、アニオン性水溶性樹脂、カチオン性水溶性樹脂またはノニオン性水溶性樹脂である、請求項1、2または3に記載の製造方法。

【請求項9】 前記した非水溶性樹脂が、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂またはウレタン系樹脂である、請求項1~4のいずれか一つに記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】 本発明は、カプセル型トナーの新

2

規にして有用なる製造方法に関する。さらに詳細には、本発明は、特定の非水溶性樹脂と、着色剤類とからなる混合物を、分散安定剤類の存在下に、水性媒体中に転相乳化せしめるという、静電潜像の現像のために使用されるトナーの、斬新なる製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 静電潜像を可視画像とするための粉体トナーとしては、着色剤類と、離型剤や帶電制御剤などの、いわゆる添加剤類とを、トナー用樹脂に溶融混練せしめることによって分散化せしめ、冷却後において、これを機械的に粉碎し、分級せしめることによって得るというが、一般的な方法である。

【0003】 しかしながら、こうした方法によって得られるトナーは、どうしても、着色剤類や添加剤類の混合の不均一さから生ずる電気特性のバラツキであるとか、粒子形状が不定形であるための流動性の悪さ、とくに、着色剤類がカーボンのような導電性の場合にあっては、完全に樹脂で以て被覆できないことによる電気特性の不安定さであるとか、小粒径化を図る場合の収率の低さであるとか、さらには、着色剤類の添加量の限界の低さなどといった、種々の問題を含んでいる。

【0004】 また、かかるトナーの製造それ自体においても、溶融混練あるいは粉碎などに要する電気エネルギーの消費は多大であるという難点も挙げられよう。今後の高解像用トナーとしては、5ミクロン(μm)レベルの小粒径化(現状では、10~15μmなる範囲内にとどまっている)、ならびに着色剤類の高濃度化が必要となってきているけれども、粉碎法によっては、これらの要求に対応できないというのが、実状である。

【0005】 いわゆる、上記粉碎法以外の方法としては、各種の重合法による検討が為されている。たとえば、特開昭57-53756号公報、特開昭59-161号公報または特開昭59-123851号公報などには、懸濁重合法による方法が提案されている。

【0006】 ところで、当該懸濁重合法は、着色剤類および添加剤類などをモノマー中に分散化せしめ、次いで、これを、懸濁安定剤の存在下において、水性媒体中で以て、高剪断下に重合せしめるという方法であるが、これらの着色剤類や添加剤類などは、モノマー類と必ずしも親和性を有するものではなく、しかも、モノマーのような低粘度のものに対して、安定に混合分散するのは、頗る困難である。

【0007】 そのために、時として、重合中に、水相へ移行し、重合体粒子中には、もはや、着色剤類や添加剤類が存在しないことがある。あるいは、その逆に、重合中に、着色剤類が凝集し、該着色剤類のプロックが生成して、不均一性が増すことがある。

【0008】 とくに、カーボンの如き、いわゆる一次粒径の小さな着色剤類は、かなり、強固なる二次凝集体になっていることがあり、モノマー類中への分散不良を起

こし、トナー粒子の帯電特性のバラツキを、ひいては、画像濃度のバラツキを拡大化する。

【0009】ところで、特開昭63-100466号公報ならびに特開昭61-249816号公報には、いわゆる非水重合法による方法もまた、提案されている。こうした非水重合法は、生成する樹脂の溶解パラメータ(S P 値)よりも大きいS P 値を有する有機溶剤類に、着色剤類、分散安定剤類およびモノマー類を添加して重合させたのちに、該有機溶媒類を除去するという方法であるが、本質的には、懸濁重合法の場合と同様に、粒子内に、均一に着色剤類や添加剤類を含有せしめることが、頗る困難である。

【0010】加えて、樹脂組成、溶媒の種類、あるいは着色剤類の種類とその使用量の上で以て、制約を受ける処となり、重合のコントロールが繁雑となる。いわゆる、粉碎法の改良として、それぞれに、種々の重合法による改良手段が提案されて來てはいるものの、いずれの場合も、モノマー類と着色剤類や添加剤類などを混合分散して重合を行なうという処から、粒子内に、均一に着色剤類や添加剤類などを含ませることは、頗る困難であり、充分に満足すべきトナーは得られなかった。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかるに、本発明者は、こうした粉碎法および重合法の問題点ないしは難点を解決する手段として、トナーの新規なる製造方法を、特願平3-224227号公報に示している。

【0012】それは、自己分散性樹脂と着色剤類とを、湿式で以て分散化せしめ、次いで、該自己分散性樹脂中の酸基の一部を、塩基で以て中和せしめたのちに、水性媒体中に転相乳化せしめることによって、目的とするトナー粒子を製造するという方法であって、この製造方法の特徴とする処は、当該自己分散性樹脂の自己乳化作用によって、カプセル型トナー粒子を生成するという点にある。

【0013】ところが、かかる方法による場合は、トナー粒子を生成するためには、自己分散性樹脂中に、一定量以上の親水性基を導入する必要があり、その結果、樹脂組成における設計上の自由度が狭く、帯電特性の制御も難しい、ということであった。

【0014】つまり、本発明が解決しようとする課題は、一にかかって、上記した特願平3-224227号公報に開示した、自己分散性樹脂の自己乳化作用によって、カプセル型トナー粒子を生成するという斬新なる方法における、唯一の難点である、樹脂組成における設計上の自由度が狭く、帯電特性の制御などの問題を改善せしめるにある。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者は、鋭意、検討を重ねた結果、此処に、転相乳化によるカプセル粒子の製造方法に着目して、こうした手段を利用し

た、トナー粒子の新たな製法を見い出すに及んだ。

【0016】すなわち、本発明は、中和された酸性基または中和された塩基性基を有する、特定の非水溶性樹脂と、着色剤類と、有機溶剤類とからなる混合物を、分散安定剤類の存在下に、水性媒体中に分散させて、粒子を生成せしめ、次いで、かくして生成した粒子を、水性媒体から分離して乾燥せしめることから成る、カプセル型トナーの製造方法を提供しようとするものである。

【0017】ここで、中和された酸性基または中和された塩基性基を有する非水溶性樹脂と、着色剤類と、有機溶剤類とを混合分散せしめる工程を第一工程とし、次いで、此の第一工程で以て得られる混合分散物を、分散安定剤類の存在下に、水性媒体中に分散させて粒子を生成せしめる工程を第二工程とし、しかるのち、此の第二工程で以て得られる粒子を、水性媒体から分離して乾燥せしめる工程を第三工程とする、こうした一連の工程を、以下においては、それぞれ、第一、第二または第三工程と略記する。

【0018】第一工程において用いられる樹脂は、水に対して溶解しない、いわゆる非水溶性の樹脂である。水溶性の樹脂によっては、どうしても、一定粒径のカプセル粒子は得られない処から、勿論、本発明の製造方法には不適当である。

【0019】そして、使用される樹脂系としては、アクリル系樹脂、ステレン系樹脂、ポリエステル系樹脂またはウレタン系樹脂のいずれであってもよい。当該非水溶性樹脂への酸性基または塩基性基の導入それ自体は、いずれも、公知慣用の手段で以て、容易に為し得る。

【0020】それに続く、第二工程における粒子の生成は、分散安定剤類の使用による転相乳化によって行なわれる。通常、疎水性の樹脂を、分散安定剤類により、水性媒体中に転相乳化して粒子を生成せしめるためには、該分散安定剤類の添加量が多くなるという問題点を含んでおり、該分散安定剤類の帯電特性への影響は、無視し得なくなる。

【0021】第一工程で以て用いられる、中和された酸性基、あるいは中和された塩基性基を有する非水溶性樹脂の使用は、第二工程の分散安定剤類の量を大幅に減少させることができる。

【0022】その結果として、使用した分散安定剤類の洗浄が容易になるというばかりではなく、場合によっては、一切、除去という操作を欠如した場合であっても、トナーの帯電特性に、決して、悪影響を及ぼさないという、大きな特徴を有する処となる。

【0023】すなわち、前記した自己分散性樹脂を用いたカプセル型トナーの製法にあっては、当該自己分散性樹脂の自己乳化能を利用して粒子を生成させるために、一部ないしは全部が中和された形の酸性基ないしは塩基性基が、一定量以上、必要であった。

【0024】そのために、樹脂組成の設計上における自

由度が狭く、ひいては、帶電特性の制御も難しい、ということがあった。

【0025】ところが、本発明の製造方法によれば、樹脂が自己乳化できない範囲であっても、分散安定剤類との併用によって、カプセル型トナー粒子を生成できるという、いわゆる至大のメリットがもたらされる訳である。

【0026】それがために、従来法に比して、酸性基ないしは塩基性基の導入量は、これを大幅に減少化せしめることが出来る。加えて、使用する分散安定剤類の量を、何ら、中和された酸性基ないしは塩基性基を有しない樹脂に比して、一層、低減化せしめることも可能である。

【0027】これは、非水溶性樹脂中に、中和された酸性基ないしは塩基性基を導入せしめるということによって、たとえ、樹脂単独で以て、粒子を形成するに充分なる自己乳化能を有していないという場合であっても、これらの非水溶性樹脂と分散安定剤類の乳化力との相乗作用によって、転相乳化が可能になり、粒子を生成できる、そのためである。

【0028】次に、当該非水溶性樹脂としての、アクリル系またはスチレン系樹脂の場合について、それらの製法を、さらに詳細に説明することにする。

【0029】アクリル系またはスチレン系の非水溶性樹脂は、通常のラジカル重合によって合成されるものである。まず、酸性基の導入は、酸性基含有ラジカル重合性単量体として、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチルまたはマレイン酸モノブチル、

【0030】あるいは、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロビルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロビルメタクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸または2-スルホエチルメタクリレートなどを用いることによって達成される。

【0031】これに対し、塩基性基の導入は、塩基性基含有ラジカル重合性単量体類として、含窒素(メタ)アクリレートなどを、たとえば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートまたはジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどを用いることによって達成される。

【0032】また、その他のラジカル重合性単量体類としては、たとえば、スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、t-ブチルスチレンもしくはクロルスチレンの如き、各種のスチレン系モノマー類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロビル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシルもしくはアクリル酸

ドデシルの如き、各種のアクリル酸エステル類；

【0033】メタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸デシルもしくはメタクリル酸ドデシルの如き、各種のメタクリル酸エステル類；

【0034】あるいは、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルもしくは(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロビルの如き、各種のヒドロキシ基含有モノマー類；N-メチロール(メタ)アクリルアミドまたはN-ブロキシメチル(メタ)アクリルアミドの如き、各種のN-置換(メタ)アクリル系モノマー類をはじめ、さらには、種々のハロゲン元素含有単量体類または有機珪素含有単量体類が使用でき、適宜、諸特性に合わせて共重合せしめることが出来る。

【0035】かかる共重合体は、場合によっては、重合性単量体類と、重合性のビニル基を有するオリゴマーとの共重合体であってもよい。さらには、かかる重合性ビニル基を有するオリゴマー中に、酸基ないしは塩基性基を有する形のものもまた、使用することが出来る。

【0036】重合性ビニル基を有するオリゴマーとして特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ビニル変性ポリエステルなどが挙げられる。当該ビニル変性ポリエステルは、たとえば、無水マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラ無水フタル酸、 $\alpha$ -テルビニン無水マレイン酸付加物、トリオールのモノアリルエーテル、ペンタエリトリットジアリルエーテルまたはアリルグリシジルエーテルなどを用いて、これらの種々の化合物の重縮合ないしは付加によって、主鎖中のビニル基の導入が為される。

【0037】さらに、ポリエステル中に酸基を導入したものとしては、フタル酸などの二塩基酸を過剰に用いることによって、末端にカルボキシル基を持つものが、あるいは、無水トリメリット酸の使用によって、主鎖中に酸基を持つものなど、が挙げられる。

【0038】ビニル変性ウレタンとしては、たとえば、グリセリンモノアリルエーテル、1, 2-結合を含むブタジエンポリオールなどのようなポリオール類と、ジイソシアネート化合物との付加重合によって得られるようなものが挙げられる。

【0039】あるいは、末端にイソシアネートを有するポリウレタン類(イソシアネート・プレポリマー類)と、水酸基含有重合性単量体類との付加反応などによつても、ビニル基の導入が為される。

【0040】また、ジメチロールプロピオン酸などを、ポリオール成分として加えることによって、酸成分をポリウレタン中に導入せしめることも出来る。

【0041】ポリエチレングリコールのモノメタクリレートとしては、ポリオキシエチレン鎖の平均分子量が

1,000~4,000なる範囲内のものが挙げられる。

【0042】ビニル変性エポキシとしては、末端エポキシ基に対して、(メタ)アクリル酸を反応せしめることによって、ビニル基が導入された形のものが挙げられる。

【0043】また、カルボキシル基含有ビニル共重合体に、グリシル基含有重合性単量体類を付加せしめた形の、重合性ビニル基を有する重合性単量体のオリゴマー類が挙げられる。

【0044】ここで用いられる重合性単量体類としては、前掲したようなものの中から選ばれるものであつてよいことは、勿論である。

【0045】そのほかにも、マクロモノマーとして市販されているような、たとえば、東亜合成化学工業(株)の末端ビニル変性オリゴマー類もまた、使用することが出来る。

【0046】言うまでもなく、ラジカル重合性ビニル基を有するオリゴマー類さえあればよいのであり、したがつて、上記したような種類ないしは方法のみに、決して、限定されるものではない。

【0047】重合は、通常、重合開始剤類を用いて実施される。重合開始剤類としては、通常、用いられているようなものが使用される。それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、過酸化ベンゾイール、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシドもしくは2-エチルヘキサノエートの如き、各種の過酸化物；またはアゾビスイソブチロニトリルの如き、各種のアゾ化合物などである。

【0048】また、反応溶剤類として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、トルエン、キシレンもしくはベンゼンの如き、各種の芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、プロパノールもしくはブタノールの如き、各種のアルコール類；セロソルブもしくはカルビトールの如き、各種のエーテルアルコール類；

【0049】アセトン、メチルエチルケトンもしくはメチルイソブチルケトンの如き、各種のケトン類；酢酸エチルもしくは酢酸ブチルの如き、各種のエステル類；ブチルセロソルブアセテートの如き、各種のエーテルエス

テル類などのような、いわゆる不活性溶媒である。

【0050】好ましくは、後述する第三工程において、容易に脱溶剤され得る、アセトン、メチルエチルケトンまたは酢酸エチルなどの、いわゆる低沸点溶剤類の使用が望ましい。

【0051】重合条件としては、通常、50~150℃なる範囲内の温度で、かつ、窒素雰囲気下で以て行なわれるのが一般的ではあるが、本発明の方法においては、決して、これのみに限定されるものではない。

【0052】そして、当該非水溶性樹脂中に導入される

50

べき、酸性基ないしは塩基性基の量としては、当該樹脂の固形分100g当たり、3~100ミリグラム当量なる範囲内が望ましい。

【0053】また、酸性基ないしは塩基性基の中和量によって、当該樹脂の、水に対する親和性の大きさがコントロールされる。上記した官能基の量が少ない場合には、あるいは、樹脂の疎水性が高い場合には、樹脂の親水性を上げるためにも、かかる中和量を多くすることが望ましい。

【0054】一方、此の官能基量が比較的多い場合には、中和量ないしは中和の程度としては、該官能基の一部を中和するだけで以て充分である。かかる官能基量が、樹脂固形分の100g当たり3ミリグラム当量よりも少ないと、どうしても、第二工程で以て使用する、分散安定剤類の量を低減化せしめるという効果は小さくなる。

【0055】これに対して、かかる官能基量が、樹脂固形分の100g当たり100ミリグラム当量よりも多いと、粒子表面の官能基量が多くなり、環境安定性などの、いわゆる帶電特性に悪影響が出易くなるために、好ましくない。

【0056】また、中でも、酸性基としてはカルボキシル基の使用が、塩基性基としては三級アミノ基の使用が、中和による親水性の向上化の上からも、帶電特性上からも望ましい処である。

【0057】本発明の製造方法における第一工程は、着色剤類を、樹脂中に分散化せしめるという工程であつて、その分散化手段としては、ビーズミルなどの、公知慣用の手段が採用できるし、こうした手段で以て、微細分散化せしめればよい。

【0058】この大地工程は、温式で以て行なわれるため、着色剤類の分散性は非常に良好である。そして、用いる着色剤類の含有量としては、樹脂固形分含有量に対して3~50重量%なる範囲内が適切である。

【0059】ここで用いられる着色剤類としては、これまでにも、トナー材料として用いられて来た染料類や顔料類が用いられるが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、亜鉛黄、黄色酸化鉄、ハンザ・イエロー、ジスアゾ・イエロー、キノリン・イエローまたはパーマネント・イエローをはじめ、

【0060】または、パーマネント・レッド、弁柄、リソール・レッド、ピラゾロン・レッド、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリヤント・カーミン6B、ブリリヤント・カーミン3Bまたは紺青フタロシアニン・ブルー、

【0061】あるいは、無金属フタロシアニン、酸化チタンまたはカーボン・ブラックの如き、各種の顔料類ないしは油溶性の染料類などであり、黒色系のトナーについては、磁性粉だけで以て、当該着色剤類の代わりとすることも出来る。

【0062】上記磁性粉として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、各種のフェライト、マグネタイトまたはヘマタイトなどのような、鉄、亜鉛、コバルト、ニッケルまたはマンガンなどの合金ないしは化合物である。

【0063】これらの磁性粉は、球状ないしはキューピック状、正八面体形状、あるいは針状などのものであって、0.1～0.5ミクロンなる範囲内の平均粒径を有するものが望ましく、樹脂溶液への良好なる分散能を有するように、いわゆる表面処理を施した形のものであつてもよい。

【0064】続く第二工程は、着色剤類を混合分散せしめて得られる樹脂混合物を、分散安定剤類の存在下に、水性媒体中へ転相乳化せしめるという工程である。非水溶性樹脂中の酸性基ないしは塩基性基は、転相乳化する前までに、酸性基の場合には、たとえば、一级アミン、二级アミンまたは三级アミンのような弱塩基類によって、所定量が、中和される。

【0065】また、塩基性基の場合には、たとえば、酢酸などの弱酸類によって、所定量が、中和される。さらに、酸性基がカルボキシル基の場合には、水酸化ナトリウムなどの強塩基類を、さらにまた、塩基性基が三级アミノ基の場合には、塩酸または硫酸などの強酸類によって中和せしめることも出来る。

【0066】分散安定剤類は、樹脂と着色剤類との分散時に添加してもよいし、樹脂混合物中に添加してもよいし、あるいは、水性媒体中に、一部ないしは全部を添加してもよい。

【0067】当該分散安定剤類としては、水可溶性のものであれば、どのような種類のものでもよいが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、次に示すようなものである。

【0068】すなわち、たとえば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースもしくはプロピオン酸セルロースの如き、各種の纖維素系；ポリ酢酸ビニル、エチレン-ビニルアルコール共重合体もしくはビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体の如き、各種のポリビニルアルコール系；またはポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ポリビニルメチルエーテル、アクリル樹脂もしくはスチレン-アクリル樹脂の如き、各種の重合系ポリマー類；あるいは、ポリエステル樹脂またはポリエチレンイミンの如き、各種の重合系ポリマー類などである。

【0069】また、通常の界面活性剤として、ポリオキシエチレン(一アルキルアリルエーテル型、一アルキルエーテル型、一アルキルエステル型またはアルキルアミン型)の界面活性剤類；あるいは、スルホネート型、サルフェート型、ホスフェート型または四級アンモニウム塩型の界面活性剤類の如き、各種のものが使用できるし、さらには、ベタイン型の界面活性剤類をも使用する

ことが出来る。

【0070】そして、これらの分散安定剤類は、樹脂中の固体分含有量に対して、通常、0.1～20重量%なる範囲内で以て用いられるが、好ましくは、0.1～10重量%なる範囲内が適切である。

【0071】当該分散安定剤類の使用量が0.1重量%よりも少い場合には、どうしても、乳化力が小さくなる処から、樹脂混合物を、均一に転相乳化せしめることができなくなるために、凝集物が発生したり、粒子径分布が広がる傾向になるので、好ましくないし、一方、10重量%よりも余りに多く用いる場合には、どうしても、分散安定剤類の種類によっては、トナーの帶電特性に影響が出るために、やはり、好ましくない。

【0072】第二工程には、粒子の形成に加えて、もう一つ重要な因子となる粒径コントロールが含まれる。粒子径の制御は、分散安定剤類量や、場合によっては、非水溶性樹脂中の酸性基ないしは塩基性基の中和量によっても可能である。

【0073】また、転相乳化時の攪拌速度、温度または助溶剤の添加、あるいは着色剤類を混合分散した樹脂混合物の粘度などによっても、粒子径と、その分布とが変化するという処から、場合場合に応じて、適宜、諸条件を決定する必要がある。

【0074】そのうち、此の粘度としては、600センチポイズ以下が適切である。

【0075】前記した第三工程は、有機溶剤類や水性媒体を除き、粉末状のドライカプセル粒子を得るというものである。第二工程で以て得られるカプセルトナー粒子は、水および有機溶剤類なる媒体中に分散しているので、まず、減圧蒸留によって、有機溶媒の除去を行なう。かかる有機溶媒としては、低沸点のものの使用が、容易に留去される処から、望ましい。

【0076】次いで、吸引濾過によって、トナー粒子のウェット・ケーキを得たのちに、凍結乾燥を行なうか、あるいはスプレー・ドライヤーにより乾燥を行なうことによって、粉末状のカプセル型トナー粒子を得ることが出来る。

【0077】中和された酸性基ないしは塩基性基を有する非水溶性樹脂は、中和された官能基が表面を覆つてするために、場合によっては、粒子間の相互作用により、乾燥過程で以て、凝集ないしは融着するという傾向が見られる。

【0078】このような問題は、第二工程においてカプセル化を終了せしめたのち、酸ないしは塩基で処理して、元の酸性基ないしは塩基性基に戻すことによって解決される。

【0079】すなわち、元の官能基に戻すことによって、此の官能基の親水性が低下し、水性媒体中での安定性が失われ、水性媒体との分離が容易になる。

【0080】また、粒子間の相互作用が失われるため

に、乾燥中での融着が防がれるというメリットがもたらされる処となる。ただし、ここで用いられる酸ないしは塩基は、非水溶性樹脂に導入された酸性基ないしは塩基性基よりも強い酸または塩基を使用すると、一層、容易に元の酸性基ないしは塩基性基に戻すことが出来る。

【0081】また、転相乳化時に用いた分散安定剤類は、洗浄し除去することが望ましい。洗浄方法としては、脱イオン水で以て洗浄し、濾過操作を数回行なうか、あるいは、さらに、メタノールなどの、樹脂に対して溶解力のない溶剤で以て、洗浄し、濾過することも好ましい。

【0082】ただし、前述した如く、中和された酸性基ないしは中和された塩基性基を有する非水溶性樹脂の場合には、分散安定剤類の量は、官能基が無い場合に比して、大幅に減少させることが可能となるために、上述した如く、洗浄操作は簡単になるし、場合によっては、必ずしも必要ではない、ということになる。

【0083】また、中和された酸性基ないしは中和された塩基性基を、元の酸性基ないしは塩基性基に戻すという操作と、分散安定剤類を洗浄するという操作とは、イオン性の分散安定剤類を用いた場合には、はじめに、分散安定剤類を洗浄し、かかるのち、元の官能基に戻すという操作を行なうのが望ましい。

【0084】ただし、ノニオン型の分散安定剤類を用いるときは、この限りではない。

【0085】トナーのオフセット現象に対しては、必要に応じ、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、シリコン系化合物またはカルナバワックスの如き、各種のワックス類を配合することによって改善される。

【0086】本発明方法にあっては、非水溶性樹脂と着色剤類とを混合分散化せしめるという第一工程において、上記のワックス類を添加して、着色剤類と同様に、此の樹脂中に混合分散せしめることによって、粒子内に、均一に分散し含有せしめることが可能である。

【0087】その際の添加剤類の配合量としては、着色剤類を含む樹脂固形分に対して、0.1~5重量%なる範囲内が適切である。

【0088】本発明においては、荷電制御のために、電荷制御剤類を配合せしめることも可能である。その添加方法としては、上記したワックス類の場合と同様に、第一工程において、着色剤類と樹脂とを混合分散せしめる段階で以て加え、粒子内へ取り込むことが出来る。

【0089】すなわち、当該電荷制御剤類は、親水性の強い粒子表面へ取り込まれ、所望の荷電特性を与えるものである。当該電荷制御剤類の配合量としては、着色剤類を含む樹脂固形分に対して、0.1~5重量%なる範囲内が適切である。

【0090】本発明の製造方法によって得られるカプセル型トナーは、とくに、乾式静電潜像の現像剤として好適なる特性を有し、しかも、容易に、6~8ミクロン

( $\mu\text{m}$ ) ほどの小粒径トナーを与えるために、次世代の高解像用現像剤として用いることが出来る。

【0091】加えて、所望の特性を持ったカラー・トナーも、容易に、製造することが出来る。

【0092】

【実施例】次に、本発明によるカプセル型トナーの製造方法を、参考例、実施例および比較例により、より具体的に説明する。なお、以下において、部および%は特に断りの無い限り、すべて重量基準であるものとする。

【0093】参考例 1 (非水溶性樹脂の調製例)

窒素置換した反応容器に、メチルエチルケトンの200部を仕込み、80℃に昇温した。同温度に達した処で、メタクリル酸の13.8部、スチレンの202部、メタクリル酸2-エチルヘキシルの33部、メタクリル酸メチルの51.2部およびt-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエートの3部からなる混合物を、2時間かけて滴下した。

【0094】滴下終了後も、2時間に亘る攪拌を続け、さらに、t-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエートの1.5部を添加した。同温度で3時間に亘る攪拌を続けてから、メチルエチルケトンの250部を加えて、非水溶性樹脂を得た。以下、これをA-1と略記する。

【0095】樹脂固形分100g中における酸性基の含有量は53.5ミリグラム当量であって、樹脂固形分は40.0%であった。

【0096】参考例 2 (同上)

窒素置換した反応容器に、メチルエチルケトンの200部を仕込んで80℃に昇温した。同温度に達した処で、メタクリル酸の4.6部、スチレンの209.3部、メタクリル酸2-エチルヘキシルの33部、メタクリル酸メチルの53.1部およびt-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエートの3部からなる混合物を、2時間かけて滴下した。

【0097】滴下終了後も、2時間に亘る攪拌を続け、さらに、t-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエートの1.5部を添加した。同温度で3時間に亘る攪拌を続けてから、メチルエチルケトンの250部を加えて、非水溶性樹脂を得た。以下、これをA-2と略記する。

【0098】樹脂固形分100g中における酸性基の含有量は17.8ミリグラム当量であって、樹脂固形分は38.6%であった。

【0099】参考例 3 (同上)

窒素置換した反応容器に、メチルエチルケトンの300部を仕込んで80℃に昇温した。同温度に達した処で、メタクリル酸ジメチルアミノエチルの23.6部、スチレンの240.4部、メタクリル酸2-エチルヘキシルの36部およびt-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエートの3部からなる混合物を、2時間かけて滴下

した。

【0100】滴下終了後も、2時間攪拌を続け、さらに、*t*-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエートの1.5部を添加した。同温度で3時間に亘る攪拌を続けるから、メチルエチルケトンの150部を加えて、非水溶性樹脂を得た。以下、これをA-3と略記する。

【0101】樹脂固形分100g中における塩基性基の含有量は40.0ミリグラム当量であり、かつ、樹脂固形分は39.5%であった。

#### 【0102】実施例 1

参考例1で得られたA-1の600部と、「MA-100」〔三菱化成工業(株)製のカーボン・ブラック〕の26.7部とを、ホモミキサーで以て予備分散せしめてから、「アイガー・モーター・ミル M-250」(米国アイガー社製品)で以て、1時間のあいだ混合分散を行なった。

【0103】次いで、この混合分散物に、分散安定剤類としての「ノイゲン EA-130T」〔第一工業製薬(株)製のポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル〕の3.6部と、酸性基を中和するためのトリエチルアミンの9.7部とを加えて、均一になるまで攪拌を行ない、引き続き、脱イオン水を、系中に徐々に、均一に水が混合される程度の滴下速度で以て加えて、転相乳化を行なった。

【0104】粒子生成後は、減圧蒸留によって有機溶剤類を除去し、次いで、粒子分散液のpHが6となるまで、0.1規定の塩酸水溶液を加えた。しかるのち、粒子を分散媒から濾過によって分離せしめて、粒子のウェット・ケーキを得、これを脱イオン水による洗浄を、数回に亘り、行なった。

【0105】最後に、凍結乾燥による乾燥を行ない、カーボン・トナーの粉末粒子を得た。該粉末粒子のコールター・カウンターによる平均粒子径は7.8μmであった。また、この粉末粒子を、東芝(株)製のプローオフ帶電量測定装置によって、帶電量を測定した処、-18マイクロ・クーロン/gであった。

#### 【0106】実施例 2

参考例1で得られたA-1の600部および「MA-100」の26.7部をホモミキサーで以て予備分散せしめてから、「アイガー・モーター・ミル M-250」で以て、1時間のあいだ混合分散を行なった。

【0107】この混合分散物に、分散安定剤類としての「ノイゲン EA-130T」の6.0部と、酸性基を中和するためのトリエチルアミンの9.1部とを加え、均一になるまで攪拌を行ない、引き続き、脱イオン水を、系中に徐々に、均一に水が混合される程度の滴下速度で以て加えて、転相乳化を行なった。

【0108】粒子生成後は、減圧蒸留によって有機溶剤類を除去し、次いで、粒子分散液のpHが6となるまで、0.1規定の塩酸水溶液を加えた。しかるのち、粒

子を分散媒から濾過によって分離せしめて、粒子のウェット・ケーキを得、これを脱イオン水で以て、数回、洗浄を繰り返した。

【0109】最後に、凍結乾燥による乾燥を行ない、カーボン・トナーの粉末粒子を得た。該粉末粒子のコールター・カウンターによる平均粒子径は5.8μmであった。また、この粉末粒子を、プローオフ帶電量測定装置によって、帶電量を測定した処、-32マイクロ・クーロン/gであった。

#### 【0110】実施例 3

参考例2で得られたA-2の600部と、「MA-100」の25.7部とを、ホモミキサーで以て予備分散せしめてから、「アイガー・モーター・ミル M-250」で以て、1時間のあいだ混合分散を行なった。

【0111】次いで、この混合分散物に、分散安定剤類としての、酸価が260で、固形分が40%で、重量平均分子量が8,000であって、かつ、ジメチルアミノエタノールによって100%中和されている、水溶性のアクリル樹脂の46.0部と、酸性基を中和するためのトリエチルアミンの4.1部とを加え、均一になるまで攪拌を行ない、引き続き、脱イオン水を、系中に徐々に、均一に水が混合される程度の滴下速度で以て加えて、転相乳化を行なった。

【0112】粒子生成後は、減圧蒸留によって有機溶剤類を除去し、粒子を分散媒から濾過によって分離せしめて、粒子のウェット・ケーキを得、これを脱イオン水で以て、数回、洗浄を繰り返した。

【0113】しかるのち、pHが6になるまで、0.1規定の塩酸水溶液を加えることによって、中和された酸性基を元の酸性基に戻し、次いで、脱イオン水で塩酸塩を洗浄してから、凍結乾燥による乾燥を行なって、カーボン・トナーの粉末粒子を得た。

【0114】この粉末粒子のコールター・カウンターによる平均粒子径は12.6μmであった。また、この粉末粒子について、プローオフ帶電量測定装置で以て、その帶電量の測定を行なった処、-15マイクロ・クーロン/gであった。

#### 【0115】実施例 4

参考例3で得られたA-3の600部と、「MA-100」の26.3部とを、ホモミキサーで以て予備分散せしめてから、「アイガー・モーター・ミル M-250」で以て、1時間のあいだ混合分散を行なった。

【0116】次いで、この混合分散物に、分散安定剤類としての「ノイゲン EA-130T」の3.6部と、塩基性基を中和するための酢酸の4.3部とを加えて、均一になるまで攪拌を行ない、引き続き、脱イオン水を、系中に徐々に、均一に水が混合される程度の滴下速度で以て加えて、転相乳化を行なった。

【0117】粒子生成後は、減圧蒸留によって有機溶剤類を除去し、次いで、粒子分散液のpHが6となるま

で、ジメチルエタノールアミン水溶液を加えた。しかるのち、粒子を分散媒から濾過によって分離せしめて、粒子のウェット・ケーキを得、これを脱イオン水によって、数回、洗浄し、濾過を行ない、最後に、凍結乾燥による乾燥を行ない、カーボン・トナーの粉末粒子を得た。

【0118】この粉末粒子のコールター・カウンターによる平均粒子径は  $11.4 \mu\text{m}$  であった。また、この粉末粒子について、プローオフ帯電量測定装置で以て、その帯電量の測定を行った処、 $23 \text{マイクロ}\cdot\text{クーロン/g}$  であった。

#### 【0119】実施例 5

参考例1で得られたA-1の600部と、「MA-100」の26.7部とを、ホモミキサーで以て予備分散せしめてから、「アイガー・モーター・ミル M-250」で以て、1時間のあいだ混合分散を行なった。

【0120】次いで、この混合分散物に、分散安定剤類としてのラウリン酸ナトリウムの5.7部と、酸性基を中和するためのトリエチルアミンの9.7部とを加えて、均一になるまで攪拌を行ない、引き続き、脱イオン水を、系中、徐々に、均一に水が混合される程度の滴下速度で以て加えて、転相乳化を行なった。

【0121】粒子生成後は、減圧蒸留によって有機溶剤類を除去し、次いで、水洗を3回行なってから、粒子分散液のpHが6となるまで、0.1規定の塩酸水溶液を加えた。その後、粒子を分散媒から濾過によって分離せしめて、粒子のウェット・ケーキを得、これを脱イオン水で以て、数回、洗浄を行なった。

【0122】最後に、凍結乾燥による乾燥を行ない、カーボン・トナーの粉末粒子を得た。該粉末粒子のコールター・カウンターによる平均粒子径は  $6.2 \mu\text{m}$  であった。また、この粉末粒子について、プローオフ帯電量測定装置による帯電量の測定を行った処、 $-28 \text{マイクロ}\cdot\text{クーロン/g}$  であった。

#### 【0123】比較例 1

参考例1で得られたA-1の600部と、「MA-100」の26.7部とを、ホモミキサーで以て予備分散せしめてから、「アイガー・モーター・ミル M-250」

0」で以て、1時間のあいだ混合分散を行なった。

【0124】次いで、この混合分散物に対して、分散安定剤類の添加は、一切、行わずに、トリエチルアミンの13.0部を加えるように変更した以外は、実施例1と同様にして、転相乳化を行なった。その結果、粒子こそ得られたものの、粒子径は50ミクロン以上と大きく、その一部は凝集していた。

#### 【0125】比較例 2

参考例3で得られたA-3の600部と、「MA-100」の26.3部とを、ホモミキサーで以て予備分散せしめてから、「アイガー・モーター・ミル M-250」で以て、1時間のあいだ混合分散を行なった。

【0126】次いで、この混合分散物に対して、分散安定剤類の添加は、一切、行わずに、酢酸の5.7部を加えるように変更した以外は、実施例4と同様にして、転相乳化を行なった。その結果は、凝集物しか得られなく、全く、粒子は得られなかった。

#### 【0127】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、第一工程において、温式によって、樹脂と着色剤類とが混合分散されるという処から、着色剤類の分散性は、極めて優れている。この状態を保持したまま、第二工程によって、粒子が製造される。

【0128】この時に、中和された酸性基ないしは塩基性基を有する非水溶性樹脂に対し、分散安定剤類を併用して転相乳化を行なうという処から、該非水溶性樹脂は、それ自体、自己乳化能を有する必要がなく、その結果、該樹脂中の官能基量を低減化せしめることが可能となるし、併せて、トナーとして適した帯電特性を得ることが出来る。

【0129】それと同時に、分散安定剤類の量をも減らすことが可能となり、ひいては、分散安定剤類の洗浄工程が、大幅に簡略化される。

【0130】本発明の製造方法は、自己水分散性樹脂を用いた転相乳化法によるトナー粒子の製法を格段に広げるものであり、そのために、所望のトナー特性が、すなわち、帯電特性、定着性ならびに流動性などが得られ易い、という特徴を有する。

ଶ୍ରୀମତୀ ପ୍ରେସର୍ ମହିମାମଣି